

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07126377 A

(43) Date of publication of application: 16.05.95

(51) Int. Cl C08G 65/40
 C08G 73/00

(21) Application number: 05294630

(22) Date of filing: 29.10.93

(71) Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(72) Inventor: KANEKO ISAO
 KOBAYASHI SHIRO
 UYAMA HIROSHI
 KURIOKA HIDEJI

(54) COPOLYMER COMPRISING PHENOL AND ANILINE AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a copolymer excellent in heat and oxidation resistances by copolymerizing a phenol monomer with an aniline monomer in a specified ratio in a solvent in the presence of an enzyme catalyst and an oxidizing agent.

CONSTITUTION: A phenol monomer (A) of formula (1) (wherein R₁ to R₃ are each H, an (un) substituted hydrocarbon group, amino or hydroxyl) and an aniline monomer (B) of formula (2) (wherein R₄ to R₆ are each H, an (un) substituted hydrocarbon group or amino; R₇ and R₈ are each H or an (un) substituted hydrocarbon group) are used. Component B is used in an amount of 5mol% or above in terms of the amount of the structural units. As the catalyst, an oxidoreductase such as peroxidase is used, and as the oxidizing agent, a peroxide or oxygen is used. Component A is copolymerized with component B in a solvent (e.g. organic solvent or aqueous solution of a pH of 4-10). The concentration of each monomer is 5-500mmol, and the oxidoreductase is used in an amount of 2-100mg per 100 ml of the solvent. The oxidizing agent is used in an amount 0.5-5 times as large as the weight of the monomer, and the molecular weight of the copolymer

formed is to be 5000-15000.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

CONSTITUTION: A phenol monomer (A) of formula (1) (wherein R₁ to R₃ are each H, an (un) substituted hydrocarbon group, amino or hydroxyl) and an aniline monomer (B) of formula (2) (wherein R₄ to R₆ are each H, an (un) substituted hydrocarbon group or amino; R₇ and R₈ are each H or an (un) substituted hydrocarbon group) are used. Component B is used in an amount of 5mol% or above in terms of the amount of the structural units. As the catalyst, an oxidoreductase such as peroxidase (1) is used, and as the (2) oxidizing agent, a peroxide or oxygen is used. Component A is copolymerized with component B in a solvent (e.g. organic solvent or aqueous solution of a pH of 4-10). The concentration of each monomer is 5-500mmol, and the oxidoreductase is used in an amount of 2-100mg per 100 ml of the solvent. The oxidizing agent is used in an amount 0.5-5 times as large as the weight of the monomer, and the molecular weight of the copolymer formed is to be 5000-15000.

CONSTITUTION: A phenol monomer (A) of formula (1) (wherein R₁ to R₃ are each H, an (un) substituted hydrocarbon group, amino or hydroxyl) and an aniline monomer (B) of formula (2) (wherein R₄ to R₆ are each H, an (un) substituted hydrocarbon group or amino; R₇ and R₈ are each H or an (un) substituted hydrocarbon group) are used. Component B is used in an amount of 5mol% or above in terms of the amount of the structural units. As the catalyst, an oxidoreductase such as peroxidase (1) is used, and as the (2) oxidizing agent, a peroxide or oxygen is used. Component A is copolymerized with component B in a solvent (e.g. organic solvent or aqueous solution of a pH of 4-10). The concentration of each monomer is 5-500mmol, and the oxidoreductase is used in an amount of 2-100mg per 100 ml of the solvent. The oxidizing agent is used in an amount 0.5-5 times as large as the weight of the monomer, and the molecular weight of the copolymer formed is to be 5000-15000.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126377

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

技術表示箇所

(51) Int.Cl.
C 08 G 65/40
73/00

識別記号 実内整理番号

F I

(21) 出願番号 特願平5-294630

(22) 出願日 平成5年(1993)10月29日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成5年5月12日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 42巻」
に発表

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 金子 熊
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属
鉱山株式会社中央研究所内

(72) 発明者 小林 四郎
宮城県仙台市太白区八木山南1丁目8番21
号

(72) 発明者 宇山 浩
宮城県仙台市太白区郡山6丁目5番7-
205号

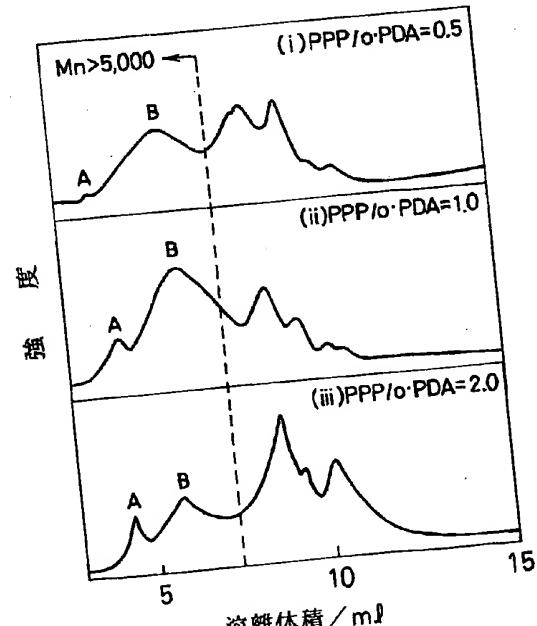
(74) 代理人 弁理士 菅 直人 (外1名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノール類とアニリン類からなる共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 フェノール樹脂とアニリン樹脂の諸特性を有し、耐熱性、耐酸化性が優れたフェノール/アニリン共重合体及びその製造方法を提供する。

【構成】 ペルオキシダーゼ又はオキシダーゼを酵素とし、過酸化物又は酸素を酸化剤としたフェノール類モノマーとアニリン類モノマーを溶媒中で共重合反応させ、アニリン類モノマーを5モル%以上含有させることにより、優れた特性のフェノール/アニリン類モノマー共重合体を製造する。

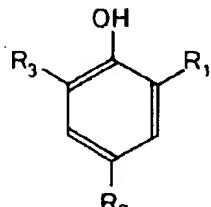


溶離液: ジメチルホルムアミド
Mn: 数平均分子量

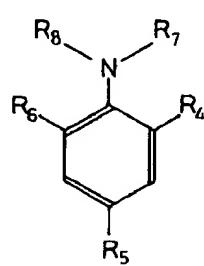
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)で示されるフェノール類モノマーと下記の一般式(2)で示されるアニリン類モノマーとの共重合体であって、該アニリン類モノマーを重合単位比率5モル%以上含有するフェノール／アニリン共重合体。

【化1】



(1)



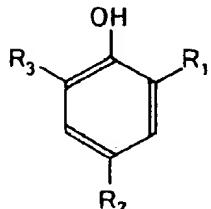
(2)

ただし、R₁～R₃はいずれも水素基、置換又は無置換の炭化水素基、アミノ基もしくは水酸基を示し、R₄～R₆はいずれも水素基、置換又は無置換の炭化水素基もしくはアミノ基を示し、R₇、R₈はいずれも水素基もしくは置換又は無置換の炭化水素基を示す。

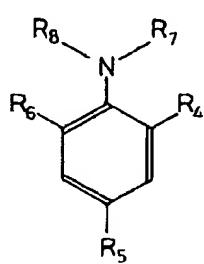
【請求項2】 共重合体の分子量が5,000～150,000である請求項1記載のフェノール／アニリン共重合体。

【請求項3】 下記の一般式(1)で示されるフェノール類モノマーと、下記の一般式(2)で示され、重合単位比率5モル%以上のアニリン類モノマーから合成される耐熱性及び耐酸化性フェノール／アニリン共重合体。

【化2】



(1)



(2)

ただし、R₁～R₃はいずれも水素基、置換又は無置換の炭化水素基、アミノ基もしくは水酸基を示し、R₄～R₆はいずれも水素基、置換又は無置換の炭化水素基もしくはアミノ基を示し、R₇、R₈はいずれも水素基もしくは置換又は無置換の炭化水素基を示す。

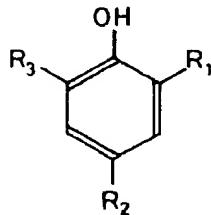
【請求項4】 共重合体の分子量が5,000～150,000である請求項3記載の耐熱性及び耐酸化性フェノール／アニリン共重合体。

【請求項5】 ペルオキシダーゼ又はオキシダーゼを酸化還元酵素として用い、過酸化物又は酸素を酸化剤とし

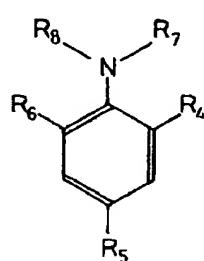
て用いてフェノール類モノマーとアニリン類モノマーとを溶媒中で共重合反応させることを特徴とするフェノール／アニリン共重合体の製造方法。

【請求項6】 下記の一般式(1)で示されるフェノール類モノマーと下記の一般式(2)で示されるアニリン類モノマーとをペルオキシダーゼ又はオキシダーゼを酸化還元酵素として、過酸化物又は酸素を酸化剤としてそれぞれ用いて溶媒中で共重合反応させることを特徴とするフェノール／アニリン共重合体の製造方法。

10 【化3】



(1)



(2)

ただし、R₁～R₃はいずれも水素基、置換又は無置換の炭化水素基、アミノ基もしくは水酸基を示し、R₄～R₆はいずれも水素基、置換又は無置換の炭化水素基もしくはアミノ基を示し、R₇、R₈はいずれも水素基もしくは置換又は無置換の炭化水素基を示す。

【請求項7】 酸化還元酵素が溶媒100mlあたり2～100mg、酸化剤がモノマーに対して0.5～3倍等量であり、モノマーが5～500ミリモルである請求項5又は請求項6記載のフェノール／アニリン共重合体の製造方法。

【請求項8】 有機溶媒又は水溶液もしくはそれらの混合物を溶媒として用い、そのpHが4～10である請求項5又は請求項6記載のフェノール／アニリン共重合体の製造方法。

【請求項9】 酸化還元酵素が西洋わさび製ペルオキシダーゼである請求項5又は請求項6記載のフェノール／アニリン共重合体の製造方法。

【請求項10】 過酸化水素が酸化剤である請求項5、請求項6又は請求項9記載のフェノール／アニリン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フェノール類とアニリン類とからなる新規な共重合体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、水／有機溶媒系中で酸化カップリング反応を進行させるに当たり、酵素触媒を用いて合成された新規な共重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フェノール又はその誘導体等から合成されるフェノール樹脂は電気的特性、機械的特性そしてコ

ストの面でバランスのとれた材料であり、産業上広い分野で利用されている。実際、電子電気機器、通信機器や自動車の部品材料として使用され、年々その生産量は増加傾向を示している。しかしながら、フェノール樹脂を長期使用すると熱又は光酸化による劣化が起こるという欠点があった。一方、アニリン又はその誘導体等類から得られるアニリン樹脂は、光酸化に対し安定であって電気伝導性を有し、フィルム化することでスイッチ材料やフレキシブル基盤としての開発が進められている。しかしながら、汎用樹脂としては耐熱性、機械特性に劣るといった欠点があった。

【0003】このような特徴を有するフェノール樹脂又はアニリン樹脂は、一般的に酸化カップリングによる脱水縮合反応によって合成されるが、それは、金属酸化物やCu／アミン触媒による溶液重合や電解重合によっている。酵素触媒を用いた例は、フェノール類においてわずかに知られている（特公昭63-502079）のみで、同一の反応系においてフェノール類とアニリン類とからなる非重合体を合成した例はほとんどなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】フェノール樹脂およびアニリン樹脂にはそれぞれ上記のような特徴があるが、電子機器部品として使用するために、耐候性、耐熱性さらには機械特性のすべてにおいて基準を満たさなければならぬ。このため汎用樹脂であるフェノール樹脂にアニリン類を官能基として導入したり（特開平1-234421号）、5%以下の割合でアニリン樹脂を主鎖中に含むフェノール樹脂との共重合体を合成して耐候性の向上を図っていた（特開昭56-136821号）。

【0005】しかし、これらの方法では合成可能なモノマーが限定されたり、アニリン樹脂の特徴は失われてしまう欠点があった。またフェノール樹脂と同等の諸特性を有し、しかもアニリン樹脂の持つ電気化学的特徴をあわせ持つ共重合体は現在までほとんど合成されていないのが実状である。

【0006】本発明は、上記の問題点にかんがみ発明されてものであり、すぐれた特性を有する新規な共重合体を提供するとともに、その製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【問題を解決するための手段】本発明者らは上記欠点を補う方法を鋭意研究した結果、従来の合成方法とは異なる手法でフェノール類とアニリン類とからなる共重合体の合成を試み、フェノール樹脂の汎用性とアニリン樹脂の耐酸化性を合わせ持つ、新規な共重合体を合成することに成功した。また本発明ではモノマーとして用いるフェノール類の構造に関わりなく合成を進行させることができる。

【0008】すなわちペルオキシダーゼ又はオキシダーゼを酸化還元酵素として用い、過酸化物又は酵素を酸化

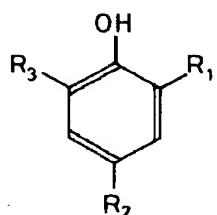
剤として用いてフェノール類モノマーとアニリン類モノマーとを溶媒中で共重合反応させてフェノール／アニリン共重合体を合成する。酸化還元酵素と酸化剤を触媒とし、フェノール類からなる重合単位とアニリン類からなる重合単位の共重合体であるフェノール／アニリン共重合体を製造する。

【0009】本発明においては、各モノマーの反応性ではなく、仕込比に等しい組成を持った共重合体が合成できることが判明された。使用される触媒やモノマーの濃度は溶媒100mlあたり、酸化還元酵素が2～100mgで、酸化剤である過酸化物あるいは酸素がモノマーに対して0.5～3倍等量であり、さらにはフェノール類とアニリン類からなるモノマー量が5～500ミリモルであることが望ましい。また溶媒として有機溶媒や水溶液、あるいはその両者を任意の割合で混合した溶媒が使用でき、溶媒のpHが4～10の間で合成が進行する反応条件が一般に採用される。

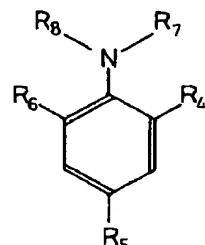
【0010】フェノール類又はアニリン類に含まれる重合単位はそれぞれフェノール及びその誘導体、アニリン及びその誘導体であれば問わないが、各モノマーとしては、下記の一般式（1）で示されるフェノール類モノマーと下記の一般式（2）で示されるアニリン類モノマーも当然含む。

【0011】

【化4】



(1)



(2)

【0012】ただし、R₁～R₃はいずれも水素基、置換又は無置換の炭化水素基、アミノ基もしくは水酸基を示し、R₄～R₆はいずれも水素基、置換又は無置換の炭化水素基もしくはアミノ基を示し、R₇、R₈はいずれも水素基もしくは置換又は無置換の炭化水素基を示す。

【0013】上記化学式4において示したフェノール類及びアニリン類の各モノマーから合成されるフェノール／アニリン共重合体において、該アニリン類モノマーを重合単位比率で5モル%以上含有したものは、汎用性、特に耐熱性、耐酸化性に優れ、樹脂磁石用バインダー、半導体回路封止用樹脂、回路基盤等の用途に有望である。

【0014】その優れた特性を有するフェノール／アニリン共重合体を得る製造方法としては、使用される酵素、酸化剤およびモノマーの量比はゼロ以外の如向なる

ものでも反応は進行するが、実用上有用な共重合体を得るには、溶媒 100 ml に対して酸化還元酵素が 5 mg 以上、酸化剤はモノマーに対して約等モル量がよい結果を与える。さらにフェノール類とアニリン類とからなるモノマー量は、共重合体の分子量を 5,000 ~ 15,000 の範囲にする場合、5 ~ 500 ミリモルの間であることが望ましい。

【0015】本発明において、フェノール類モノマーを上記化学式の一般式(1)で示されるフェノール類を、アニリン類モノマーとして同式の一般式(2)で示されるアニリン類を選択する場合は、より好ましいものとして以下の誘導体が考えられる。

【0016】一般式(1)で示されるフェノール類は、フェノールやオルト位、パラ位がメチル基、エチル基、フェニル基さらにはアミノ基や水酸基で置換されたフェノール誘導体である。それらには、クレゾール、エチルフェノール、アミノフェノール、カテコール、ヒドロキノン、フェニルフェノール、ジメチルフェノール、ジエチルフェノール、トリメチルフェノールなどがある。またニトロ基、カルボキシル基、クロロ基を導入したモノマーも使用できる。

【0017】一般式(2)で示されるアニリン類は、アニリンやオルト位、パラ位さらにはN位がメチル基、エチル基、フェニル基で置換されたアニリン誘導体である。その代表的なものとして、メチルアニリン、エチルアニリン、フェニルアニリン、N置換又はN,N置換アニリンがあり、同様に2または3置換体もモノマーとして使用可能である。さらにより反応性に富み実用上重要なアニリン類として、オルト位またはパラ位がアミノ基で置換されたフェニレンジアミンがあり、メチル基、エチル基、ニトロ基、カルボキシル基さらにはクロロ基などの1または2置換されたフェニレンジアミンも重要である。ここで合成される共重合体の諸特性を満足するために、フェノール類およびアニリン類のいずれにおいても、複数種類のモノマーを選ぶことも可能である。

【0018】表5はアニリン類モノマーとしてオルトフェニレンジアミン(O-フェニレンジアミン)を選択し、コモノマーと仕込み比1:1(モル比)で重合させた結果(重合時間24時間)を示すものである。同表中の2種類のフェノール類(No.1, 2)では高分子量のコポリマーが得られたのに対し、芳香族アミン類(No.3, 4, 5)では収率が低いか分子量がやや低めであった。

【0019】合成反応に用いる触媒は酸化還元酵素と酸化剤であるが、酵素にはペルオキシダーゼ、オキシダーゼが使用可能である。このうち酸化剤として過酸化物を使用するペルオキシダーゼには、西洋わさび製ペルオキシダーゼ、ラクトペルオキシダーゼ、カタラーゼ等がある。特に西洋わさび製ペルオキシダーゼは安価で入手しやすく工業的に有用である。またチロシナーゼ、ラッカ

ーゼなどのオキシダーゼは、過酸化物以外に酸素を用いて触媒として使用できる。さらに、上記過酸化物としては、過酸化水素や過酸化ベンゾイル、過酸化ターシャルブチルなどの有機過酸化物であってもよい。

【0020】合成反応に用いる有機溶媒には、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどの水と均一混合するもののに、ベンゼンやトルエンなどの芳香族系溶媒があり、水溶液としては、リン酸塩やホウ酸塩さらには酢酸塩からなるpHが4~10の範囲に調整された緩衝液を用いると良い。また上記有機溶媒と緩衝液の任意の割合からなる混合溶媒も合成溶媒として特に有用である。上記に示すモノマー、触媒の添加量、溶媒、そのpHなどの反応条件を調整することで共重合体の分子量は5,000以上で合成することが可能である。

【0021】

【作用】本発明における製造方法は、触媒として酵素を用い、しかもフェノール類とアニリン類からなる共重合体を同一の反応系で実現できるものである。このため触媒に用いる酸化還元酵素は、フェノール類やアニリン類の酸化カップリング反応をおこすに充分な酸化能を有するペルオキシダーゼやオキシダーゼが使用される。他の酸化還元酵素では酸化能が低く、カップリング反応が進まないか、進んでも高分子量体は合成できない。特に西洋わさび製ペルオキシダーゼは、酸化能が高くしかも量産されて安価であり、工業的に極めて有用である。酵素量は溶媒 100 mlあたり 2 ~ 100 mg が好ましい。酵素量が 2 mg 未満では、低分子量体だけが合成される。また、100 mg 以上添加しても、酵素活性はそれ以上は高くはならず、コストの面で不利である。しかも副生成物ができ易く、高分子量体の収率が低下する欠点がある。

【0022】過酸化物はラジカル重合触媒であり、安価で多種多様な特徴を持つ有機過酸化物が市販されている。特に、本発明における酵素触媒による共重合体の合成では、過酸化水素が取り扱い容易であり、酵素との反応性に富み実用上重要である。無機過酸化物も酵素を失活させない限り使用可能である。一方、オキシターゼ酵素のときは、反応溶液に酸素を吹き込むことによっても合成反応を進行させることができる。通常は空気を所定量、一定速度で吹き込めば良く、簡単な装置で合成ができる利点がある。以上、酸化剤である過酸化物や酸素は総モノマー量に対し、0.5 ~ 3 倍等量添加することが望ましい。0.5 倍等量未満では反応が充分進行せず、低分子量体しか合成できない。また 3 倍等量以上添加すると、メカニズムについては詳細にわかってはいないが、酵素が失活してやはり低分子量体しか合成されず副生成物が大量にできる結果となる。

【0023】以上の割合で触媒量を設定した場合、フェ

ノール類およびアニリン類からなるモノマーの総量は、100ml溶媒中5~500ミリモルが望ましい。5ミリモル未満では反応速度が遅く、低分子量体しか生成しない。また500ミリモル以上は溶媒に溶け難くなり、よって酵素の反応速度が低下し分子量、収率ともに低下する傾向が見られる。また未反応のまま原料回収される割合が増加し、コスト面で不利である。

【0024】溶媒については、有機溶媒、水溶液または両者を任意の割合で混合した溶液のいずれでも使用できる。有機溶媒は、生成する高分子量体の溶解性が高いため分子量が高くなる傾向がある。一方水溶液は、酵素や酸化剤の溶解が容易で活性が高いため、収率が高くなる傾向がある。そこで、両者の利点を合わせ持つ、水／有機溶媒混合系が最も好ましい。反応の均一性を求めるには、さらに水と均一化する極性の高い有機溶媒、例えばジオキサンやアルコールなどに50%以下の緩衝液を混合するのが一般的である。緩衝液のpHが4~10の範囲が好ましいのは、pHが4未満では酵素が失活し、pHが10を越えるとモノマーの酸化電位が低下して副反応が進行し易くなるからである。この結果、設定pHの範囲外では分子量が伸びず、収率も低くなってしまう。

【0025】この他の反応条件として、反応時間と温度さらには反応雰囲気が考えられる。酵素を触媒とした共重合反応では、特別な条件は必要とせず、標準的なものとして室温、空気雰囲気下で24時間合成を行なせるといったものが挙げられる。

【0026】本発明によって合成されるフェノール類とアニリン類からなる共重合体は、汎用性、特に耐熱性が良くしかも耐酸化性に優れるものである。上記に述べた化学式である一般式(1)、(2)で示される構造がモノマーとして良いのは、オルト位、パラ位さらにN位が置換されることで、得られる共重合体の耐熱性、耐酸化性能を向上できるためである。アニリン類ユニットの含有量が5モル%未満の場合ではフェノール樹脂と同様耐酸化性に劣る。一方導電性のフィルム材料として使用するには、アニリン類高含有領域で合成を行なえばよく、高耐熱性が期待されるモノマーを選択すれば、100モル%アニリン樹脂も使用可能である。

【0027】製造については、モノマー、酵素および過酸化物の量比は、特に規定はないが溶媒100mlにたいして酵素が5mg以上、過酸化物はモノマーに対して等モル量付近が良い結果を与える。さらにはフェノール類とアニリン類とからなる総モノマー量は、共重合対の分子量を5,000~150,000の範囲にする場合、5~500ミリモルの間であることが望ましい。5ミリモル未満では、5,000以上の分子量は得られず、500ミリモルを越えると、溶媒への溶解度が低下し収率、分子量ともに低下する傾向がみられる。

【0028】分子量が5,000以下の共重合体は、耐熱性に劣り実用に向かない。一方、150,000以上

の分子量をもつ共重合体は、耐熱性は向上するが堅くて脆い欠点がある。さらには溶媒に不溶となり、フィルム化できないことも判明した。ここで緩衝液のpHは特に問わない。一般的には4~10の範囲が良いとされるが、酸化還元電位とモノマーの反応性、さらに酵素の活性の関係から、pHが7.0付近が望ましい。

【0029】

【実施例】実施例により本発明を説明する。

【実施例1】モノマーとして4-フェニルフェノール(4-PP又はPPPと略称する。)とo-フェニレンジアミン(o-PDA)をそれぞれ50ミリモル用い、1,4-ジオキサンとpHが7.0であるリン酸緩衝液の80対20体積%からなる混合溶媒100mlに溶かす。この溶液に西洋わさび製ペルオキシダーゼ(HRP)を20mg添加し溶解させる。空気雰囲気下、室温にて30%過酸化水素水溶液をモノマー総量に対して0.2等量(この場合2.26ml)を徐々に上記溶液に加えて反応を開始する。この後30分間隔で4回、同量の過酸化水素を添加し(過酸化水素量はモノマー総量に対し、トータル1等量)、24時間から72時間溶液を攪拌して反応を進行させる。

【0030】反応時間を24時間とし、組成比を2対1,1対1および1対2と変化させたときのゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC曲線)を図1に示す。同図中に符号A、Bで示される2種類の共重合体は、それぞれ図2、図3で示される組成、分子量を有していた。図中の分子量はポレスチレンを標準として用いた測定値を示す。この後重合時間を72時間まで延長すると、Bの組成、分子量はAに等しくなっていくことがわかった。

【0031】溶液を減圧乾燥した後、水やエーテルで充分洗浄した。合成された共重合体の分子量と収率は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(ジメチルホルムアミド溶媒; ポリスチレンスタンダード)より算出した。反応時間72時間後の結果を表1に示す。また元素分析から共重合体はほぼ両モノマーの1対1組成であることが判った。さらに共重合体の耐光酸化と耐候性を調べるために、示差熱分析(DSC)により分解温度を測定した。具体的には、空気雰囲気で10°C/分で昇温して、分解による発熱が開始する温度を分解温度とした。この結果を表1~4に示す。本実施例の共重合体の諸特性を、本発明の製法により合成したボニアニリン及び現在市販されているポリフェニレンオキシドの各諸特性と併せて表6に示す。

【0032】【実施例2】実施例1に於いて各モノマー50ミリモル用いるのに代わり、4-PPを95ミリモル、o-PDAを5ミリモルとする以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。結果を表1~4に示す。また合成させた共重合体の組成比は、その仕込比に等しいことが元素分析より判った。

【0033】【実施例3、4】実施例1に於いて各モノマー50ミリモル用いるのに代わり、モノマーの総量を200ミリモルとし、フェノールモノマーとアニリンモノマーとの仕込比を2対1（実施例3）、1対2（実施例4）とする以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。その結果を表1～4に示す。また合成された共重合体の組成比は、その仕込比に等しいことが元素分析より判った。

〔0034〕〔実施例5、6〕実施例1に於いて各モノマー50ミリモル用いるのに代わり、モノマーの総量を5ミリモル（実施例5）、500ミリモル（実施例6）と規定する以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。その結果を表1～4に示す。

【0035】【実施例7～9】実施例1に於いて4-フェニルフェノールとo-フェニレンジアミンを用いる代わりに、各モノマーとして、フェノール(PH)とアニリン(AN)を用いた例(実施例7)、p-アミノフェノール(p-AP)とo-フェニレンジアミン(o-PDA)を用いた例(実施例8)、さらにはp-エチルフェノール(p-EP)と4-メチル-o-フェニレンジアミン(MPDA)を用いた例(実施例9)の3種の組み合わせを用いる実施例を示し、実施例1と同様の条件で実験を行った。その結果を表1～4に示す。

【0036】【実施例10, 11】実施例1に於いて各モノマー50ミリモル用いるのに代わり、モノマーの総量を3ミリモル（実施例10）、600ミリモル（実施例11）とする以外は実施例1と同様の条件で実験を行った例を示す。その結果を表1～4に示す。

【0037】[実施例12～15] 実施例1に於いて過酸化水素量を一定(1回0.2等量、トータル1等量)で、西洋わさび製ペルオキシダーゼ量を20mg使用する代わりに、それぞれ2mg(実施例12)、100mg(実施例13)とした例、及び西洋わさび製ペルオキシダーゼ量は一定(20mg)とし、過酸化水素量の1回の添加量を0.2等量使用するのに代わって、それぞれ0.1等量(実施例14)、0.6等量(実施例15)とした例を示す。トータル量はモノマーに対して実施例14の場合は0.5等量、実施例15の場合は3.0等量となる。それら以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。それらの結果を表1～4に示す。

【0038】【実施例16～19】実施例1に於いて過酸化水素量は一定（1回0.2等量、トータル1等量）で、西洋わさび製ペルオキシダーゼ量を20mg使用する代わりに、それぞれ1mgとした例（実施例16）、150mgとした例（実施例17）及び西洋わさび製ペルオキシダーゼ量は一定（20mg）で、過酸化水素量を1回あたり0.08等量（実施例18）、0.8等量（実施例19）の例を示す。トータル量は、モノマーに

対して実施例18の場合は0.4等量、実施例19の場合は4.0等量となる。それら以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。それらの結果を表1~4に示す。

【0039】【実施例20～24】実施例1の4-フェニルフェノールに代わってフェノールを用いた実施例を示す。さらに実施例1に於けるリン酸緩衝液（pH=7.0）はそのままとし、1,4-ジオキサン80体積%に代わって、100、50、0体積%含有する混合溶媒を用いる例（実施例20～22）、及び1,4-ジオキサンは80体積%のままでし、リン酸塩に代わって緩衝液としてそれぞれ酢酸（pH=4.0）を用いた例（実施例23）及びほう酸（pH=1.0）をそれぞれ20体積%用いた例（実施例24）を示し、それ以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。それらの結果を表1～4に示す。

【0040】【実施例25, 26】実施例1に於いて、
リン酸緩衝液の代わりにそれぞれ酢酸緩衝液($\text{pH}=3.0$)を用いた例(実施例25)及びほう酸($\text{pH}=1.1$)緩衝液を用いた例(実施例26)を示し、それ以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。それらの結果を表1~4に示す。

【0041】【実施例27, 28】実施例1に於いて、1, 4-ジオキサンの代わりに有機溶媒としてそれぞれメタノールを用いた例（実施例27）及びトルエンを用いた例（実施例28）を示し、それら以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。それらの結果を表1～4に示す。

【0042】【実施例29】実施例1に於いて、過酸化水素の代わりに酸化剤として有機過酸化物である過酸化ベンゾイル(BPA)を30%水溶液として1回あたり0.4等量(モノマーに対してトータル2倍等量添加)用いる以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。その結果を表1~4に示す。

【0043】【実施例30】実施例1に於いて、4-フェニルフェノールに代わってフェノールを用い、しかも西洋わさび製ペルオキシダーゼに代わってラクトペルオキシダーゼ（LPO）を50mg用いる以外は実施例1と同様の条件で実験を行った。その結果を表1～4に示す。

40 【0044】【実施例31】実施例1に於いて、4-フェニルフェノールに代わってカテコール(CAT)を用い、触媒系としてチロシナーゼ(TYR)を50mgと酸素を使用し、実験条件として反応溶液に毎分16mlの空気を吹き込み反応を開始して24時間継続する以外は実施例1と同様のモノマー、溶媒を使用した。その結果を表1~4に示す。

[0045]

【表1】

表 1

実験 №	モノマー	
	フェノール類 / mmol	アニリン類 / mmol
実施例 1	4-PP / 50	o-PDA / 50
2	" / 95	" / 5
3	" / 133	" / 67
4	" / 67	" / 133
5	" / 2.5	" / 2.5
6	" / 250	" / 250
7	PH / 50	AN / 50
8	p-AP / 50	o-PDA / 50
9	p-EP / 50	MPDA / 50
実施例 10	4-PP / 1.5	o-PDA / 1.5
11	" / 300	" / 300
実施例 12	" / 50	" / 50
13	" "	" "
14	" "	" "
15	" "	" "
実施例 16	" "	" "
17	" "	" "
18	" "	" "
19	" "	" "
実施例 20	PH / 50	" "
21	" "	" "
22	" "	" "
23	" "	" "
24	" "	" "
実施例 25	4-PP / 50	" "
26	" "	" "
実施例 27	" "	" "
28	" "	" "
29	" "	" "
30	PH / 50	" "
31	CAT / 50	" "

【0046】

【表2】

表 2

実験 No	触媒	
	酵素 / mg	酸化剤 / e q.
実施例 1	H R P / 2 0	H ₂ O ₂ / 1 . 0
2	" "	" "
3	" "	" "
4	" "	" "
5	" "	" "
6	" "	" "
7	" "	" "
8	" "	" "
9	" "	" "
10	" "	" "
11	" "	" "
12	" / 2 . 0	" "
13	" / 1 0 0	" "
14	" / 2 0	" / 0 . 5
15	" "	" / 3 . 0
16	" / 1 . 0	" / 1 . 0
17	" / 1 5 0	" / 1 . 0
18	" / 2 0	" / 0 . 4
19	" "	" / 4 . 0
20	" "	" / 1 . 0
21	" "	" "
22	" "	" "
23	" "	" "
24	" "	" "
25	" "	" "
26	" "	" "
27	" "	" "
28	" "	" "
29	" "	B P A / 2 . 0
30	L P O / 5 0	H ₂ O ₂ / 1 . 0
31	T Y R / 5 0	O ₂ / 2 . 0

【0047】

【表3】

表 3

実験 №	重合溶媒	
	有機溶媒 / %	水溶液 / pH
実施例 1	1. 4ジオキサン / 80	リン酸 / 7.0
2	" "	" "
3	" "	" "
4	" "	" "
5	" "	" "
6	" "	" "
7	" "	" "
8	" "	" "
9	" "	" "
10	" "	" "
11	" "	" "
12	" "	" "
13	" "	" "
14	" "	" "
15	" "	" "
16	" "	" "
17	" "	" "
18	" "	" "
19	" "	" "
20	" / 100	- "
21	" / 50	リン酸 / 7.0
22	-	" "
23	1. 4ジオキサン / 80	酢酸 / 4.0
24	" "	ホウ酸 / 1.0
25	" "	酢酸 / 3.0
26	" "	ホウ酸 / 1.1
27	メタノール / 80	リン酸 / 7.0
28	トルエン / 80	" "
29	1. 4ジオキサン / 80	" "
30	" "	" "
31	" "	" "

【0048】

【表4】

表 4

実験 №	共重合体		
	収率 / %	分子量	分解温度 / °C
実施例 1	45	60,000	320
2	75	140,000	370
3	60	80,000	330
4	40	27,000	270
5	35	20,000	255
6	30	100,000	335
7	30	5,000	200
8	35	15,000	250
9	30	20,000	250
10	10	4,000	100
11	12	90,000	330
12	35	6,000	205
13	70	80,000	320
14	50	5,000	200
15	30	7,000	205
16	20	2,000	100
17	15	100,000	335
18	35	3,000	120
19	15	7,000	210
20	30	10,000	250
21	60	40,000	295
22	80	10,000	250
23	40	30,000	275
24	70	5,000	200
25	10	3,000	120
26	75	4,000	135
27	40	60,000	310
28	35	40,000	280
29	40	55,000	300
30	30	20,000	270
31	25	20,000	250

【0049】

* * 【表5】

表 5 オルトフェニレンジアミンの酵素触媒共重合(a)

№	コモノマー	転化率 (%) (b)		コモノマー	
		コモノマー	オルトフェニレンジアミン	周率 (%)	平均分子量(b)
1	フェノール	77	100	11	- (c)
2	パラフェニルフェノール	84	95	45	60,000
3	アニリン	86	100	31	4,400
4	4-メチルオルトフェニレンジアミン	79	86	17	22,000
5	4,5-ジメチルオルトフェニレンジアミン	72	84	5	22,000

(a) オルトフェニレンジアミンとコモノマーの仕込み比 (1/1 mol)。

(b) ゲルバーミエーションクロマトグラフによる。

(c) ジメチルホルムアミドに不溶。

【0050】

【表6】

表 6

特性	評価方法(試験法)	実施例1の共重合体	ポリアニリン(本重合法)	ポリフェニリンオキシド(市販)
熱劣化	1. 熱分解温度/°C	320	<200	370
耐熱性	2. 热変形温度/°C	170	<100	170
電気伝導性	3. 電気伝導率/ $S\text{ cm}^{-1}$	$10^0 \sim 10^{-2}$	$10^2 \sim 10^0$	約 10^{-10}
	4. 表面抵抗/ Ω	10^0	$10^{-1} \sim 10^{-2}$	10^{14}
機械強度	5. 引っ張り強さ/ kg f mm^{-2}	約4	<1	7.8

熱変形温度および表面抵抗はASTM、他はJISにそれぞれ準拠した方法で測定した。

【0051】

【発明の効果】本発明により、酵素触媒を用いることでモノマーの構造に関わりなく酸化カップリング反応が進行され、しかも汎用樹脂としての諸特性を満たしたフェノール／アニリンの共重合体がはじめて合成されるに至った。そして、本発明によって製造されたフェノール／アニリン共重合体は耐熱性及び耐酸化性に優れた特性を

有し、その用途は極めて有望である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例におけるゲルパーキエーションクロマトグラフ図。

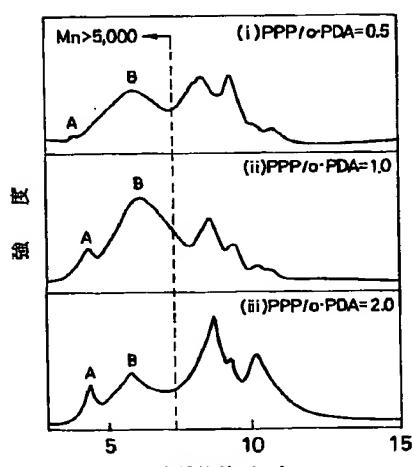
【図2】共重合体Aの組成、分子量を示す図。

【図3】共重合体Bの組成、分子量を示す図。

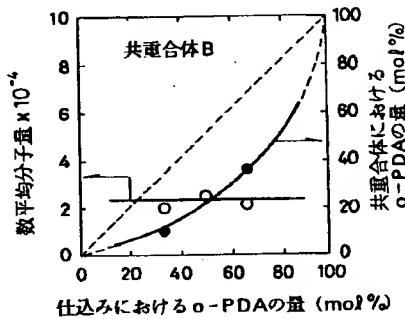
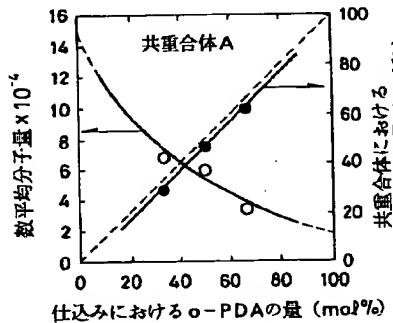
【図1】

【図2】

【図3】



溶離液: ジメチルホルムアミド
Mn: 数平均分子量



フロントページの続き

(72)発明者 栗岡 秀治

宮城県仙台市太白区松ヶ丘41番1号 メゾン松ヶ丘205